

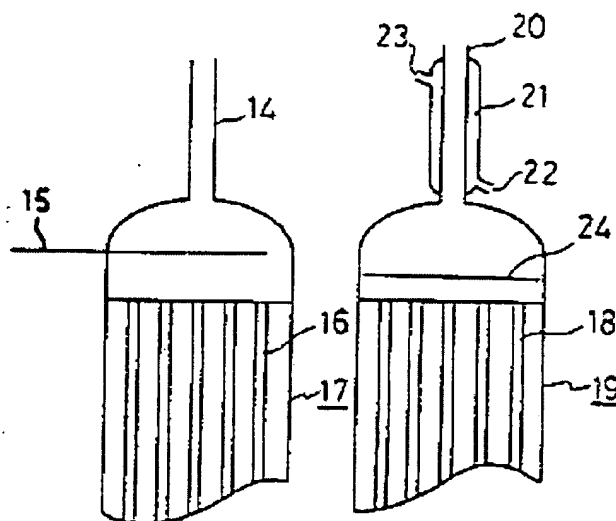
# PRODUCTION OF POLYOLEFIN

Patent number: JP62263205  
Publication date: 1987-11-16  
Inventor: ASANUMA TADASHI; OOKA TAKEO; HINO MINORU  
Applicant: MITSUI TOATSU CHEMICALS  
Classification:  
- International: C08F2/00; C08F10/00  
- european:  
Application number: JP19860105825 19860510  
Priority number(s): JP19860105825 19860510

Report a data error here

## Abstract of JP62263205

**PURPOSE:**To remove heat of polymerization and to suppress the lowering of heat-transmission efficiency of a cooling and condensing tube, by vaporizing a part of reaction liquid, introducing the vapor into an upper part of a vertical cooling condenser and spraying a liquid free from nonvolatile component in the upper part of said condenser. **CONSTITUTION:**A 2-8C alpha-olefin is polymerized in the presence of a liquid phase (e.g. propane, butane, etc.). In the above process, a part of the liquid phase is evaporated, introduced into the upper part of a vertical cooling condenser 17 (19) and condensed by cooling. At the same time, a liquid 15 essentially free from nonvolatile component is sprayed in the upper part of the cooling condenser 17 and/or a part of the evaporated vapor introduced into the vertical cooling condenser 19 is preliminarily condensed with a cooling tube 21 and the condensed liquid is introduced into the vapor-introduction part of the cooling apparatus to effect the removal of polymerization heat. **EFFECT:**Since the heat-transmission efficiency can be maintained, the apparatus can be continuously operated over a long period.



Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-263205

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)11月16日

C 08 F 10/00  
2/00

MAD

A-7224-4J

審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリオレフィンの製造方法

⑯ 特 願 昭61-105825

⑰ 出 願 昭61(1986)5月10日

⑱ 発 明 者	浅 沼 正	高石市取石3-4-1-133
⑱ 発 明 者	大 岡 建 男	和泉市光明台2-47-21
⑱ 発 明 者	日 野 稔	高石市東羽衣6-1-115
⑲ 出 願 人	三井東圧化学株式会社	東京都千代田区霞が関3丁目2番5号
⑳ 代 理 人	弁理士 飯田 敏三	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポリオレフィンの製造方法

## 2. 特許請求の範囲

炭素原子数2～8の $\alpha$ -オレフィンを液相の存在下に重合させるに際し、前記液相の一部を気化させて、該気化蒸気をたて型の冷却凝縮器の上部に導入して、冷却凝縮させるとともに該冷却凝縮器の上部において、実質的に不揮発分を含有しない液を噴霧すること及び/又はたて型の冷却凝縮器に導入する該気化蒸気の一部を予め凝縮させて、その凝縮液を冷却器の蒸気の導入部に導入して重合熱を除去することを特徴とするポリオレフィンの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は重合熱の除去方法に関する。詳しくは、本発明は液相の存在下に炭素数2～8の $\alpha$ -

オレフィンを重合させるに際し、液相の一部を気化させた後冷却凝縮させることを利用して重合熱を除去するポリオレフィンの製造方法に関する。

(従来技術)

重合反応を工業的規模で実施するに際しては、発生する重合熱をいかに効率よく除去するかが重要な問題となる。その対策として、特に大型の重合反応装置では、重合を液相の存在下に行わせ、液相の一部を気化させ、気化蒸気を冷却凝縮させ、凝縮液を重合反応装置へもどす、いわゆる還流冷却器を用いる方法はよく知られている(例えば、西ドイツ国特許公開公報第2305211号など)。また、この種の還流冷却器を用いる際に問題となる反応生成重合体の冷却器伝熱面への付着による伝熱効率低下に対しては伝熱面へ液滴を噴霧する方法が知られている(例えば、特開昭48-88186号、特開昭51-84887号、特開昭52-96687号など)。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、単に液滴を伝熱面へ噴霧するだけでは、特に冷却凝縮器への気化蒸気の導入ラインと冷却凝縮した液の反応槽へのもどりラインが別に設けられている装置では、重合体の付着防止効果が不十分であり、伝熱効率低下により長期間の連続運転ができなくなるという問題があった。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは上記の問題点を解決する方法について鋭意検討した結果、反応液の一部を気化させて、たて型冷却凝縮器の上部に導入するとともに、該冷却凝縮器の上部において実質的に不揮発分を含有しない液を噴霧することなどにより上記目的が達成しうることを見出した。本発明はこの知見に基づきなされるに至ったものである。

すなわち本発明は、炭素原子数2～8の $\alpha$ -オレフィンと液相の存在下に重合させるに際し、前記液相の一部を気化させて、該気化蒸気をたて型の冷却凝縮器の上部に導入して、冷却凝縮させるとともに冷却凝縮器の上部において、実質的に不

揮発分を含有しない液を噴霧すること及び／又はたて型の冷却凝縮器に導入する該気化蒸気の一部を予め凝縮させて、その凝縮液を冷却器の蒸気の導入部に導入して重合熱を除去することを特徴とするポリオレフィンの製造方法を提供するものである。

本発明における炭素原子数2～8の $\alpha$ -オレフィンとしては、エチレン、塩化ビニル、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1などが挙げられ、本発明はそれらの単独あるいは相互の共重合反応の際の重合熱の除去に適用される。

本発明における液相を構成する成分としては、上記の $\alpha$ -オレフィンのほかに、重合反応を阻害せず、かつ反応条件下で液状である化合物が使用可能であり、それらの例として、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタンなどの炭化水素化合物が挙げられ、場合によっては水も使用可能である。

本発明においては、反応条件として特に制限は

第1図は重合反応装置の説明図であり、1はジャケットつき重合反応槽、2はたて型冷却凝縮器、3はブロワーである。5、6は重合反応槽ジャケット7の冷却水の導入および排出ラインを示し、8は重合反応槽1の撹拌装置である。10、11は冷却凝縮器2の冷却水の導入および排出ライン、13は気化蒸気の導入ライン、12は凝縮のもどりライン、9は非凝縮ガスのもどりラインをそれぞれ示す。

重合反応は重合反応槽1の内部で行われるが、その重合熱により重合反応槽1の内部の液相の一部を気化させ、気化蒸気をブロワー3の吸引によりライン13を経てたて型冷却凝縮器2の上部に導入し、凝縮液をライン12から、非凝縮ガスはライン9からそれぞれ重合反応槽1へもどす。このようにして、重合熱の大部分は冷却凝縮器2において、また残部は重合反応槽1のジャケット7においてそれぞれ冷却水により除去される。

第1図のたて型冷却凝縮器2に気化蒸気を導入する領域4の具体的な実施態様を第2図及び第3

図に示す。

第2図は実質的に不揮発分を含有しない液をたて型冷却凝縮器17の上部に噴霧するようにしたものの断面図であり、14は気化蒸気導入ライン13に接続した導管、15は噴霧液の導入ライン、16は冷却凝縮管である。

第3図は気化蒸気の一部を予め冷却凝縮させる構造を設けた冷却凝縮器19の断面図であり、20は気化蒸気導入ライン13に接続した導管であり、21は導管20の一部を覆う冷却管22、23は冷却管21への冷却水の導入口および排出口である。24は凝縮液を冷却凝縮管18の上部で分散させる分散板である。

第4図は第2図のライン15の冷却凝縮器17内の具体例であり、孔25aを有するリング状多孔管25としたものである。本発明では、噴霧ラインとしてこの他に市販のスプレーノズルを使用することができる。

冷却凝縮器の内部構造としては、第2図及び第3図にそれぞれ示すように、垂直多管式で、管の

体の付着が防止できる。こうして重合体の蓄積による冷却凝縮管の伝熱効率低下が発生しないものと考えられる。

(実施例)

以下に実施例を挙げ、本発明をさらに詳しく説明する。

#### 実施例1

第1図に示す重合反応装置であって第2図に示す噴霧ライン15つき冷却凝縮器17を有する装置を用い、液状プロピレンを液状媒体とし塊状重合法で、三塩化チタンとジエチルアルミニウムクロライドからなる触媒を用いてポリプロピレンの連続重合製造を行った。重合反応槽1は内容積は40m<sup>3</sup>であり、ジャケット7の最大除熱量は600Mcal/Hである。

反応熱の除去は冷却用ジャケット7に冷却水を導入することで一定の熱量を除去し、冷却凝縮器2で残りの重合熱を除去する方法で2.4T/Hでポリプロピレンを製造した。なお三塩化チタン触媒の装入量は1.2kg/Hであった。

外部を冷却水で冷却し、管中をガス、凝縮液、噴霧液が流下する構造としたものが好ましく用いられる。

(作用)

本発明において、重合熱は上記したように、冷却凝縮器2および重合反応槽1のジャケット7においてそれぞれ冷却水により除去されるが、さらに冷却凝縮器の上部において噴霧ノズル15から実質的に不揮発分を含有しない液を噴霧すること及び/又はジャケット21において気化蒸気の一部を予め冷却凝縮させることによっても一部除去される。このように重合熱を一部除去する上に本発明では、冷却凝縮器がたて型であるため噴霧ノズル15から噴霧された実質的に不揮発分を含有しない液や冷却管21において冷却凝縮した液が冷却凝縮管16、18の垂直の管壁を常に流下する。それ故、同管内に導入されてきた気化蒸気に同伴してきた重合体が気化蒸気が凝縮する際、管壁に付着しようとしても上方より流下する液によって直ちに洗い流され、少量の流下液量で重合

この時約1200Mcal/Hの発熱があり、ジャケットで約300Mcalが、また多管式の熱交換器である冷却凝縮器で約900Mcalが除去できた。この時の噴霧ライン15には700kg/Hの液状プロピレンを導入し、噴霧した。

この条件で約6ヶ月連続運転を行った後、冷却凝縮器17を解体して管16の内部を点検したところ、管内には固型分の付着はほとんど見られなかった。

#### 実施例2

噴霧ラインつき冷却凝縮器17の代りに第3図に示す気化蒸気の導管20にジャケット21を設けた冷却凝縮器19を有する重合反応装置を用いた以外は実施例1と同様にしてポリプロピレンの連続重合製造を行った。この場合、気化蒸気の導管20は8Bの管で、これを覆うジャケット21は10Bの管で長さは約2mあり、重合反応中この冷却管21中には4000kg/Hの流量で20℃の水を流した。この場合1200Mcal

の発熱のうち重合反応槽1のジャケット7で約280 Mcal/Hが冷却凝縮器19で約920 Mcal/Hが除去された。約6ヶ月間連続運転を行った後、実施例1の場合と同様に、冷却凝縮器19を解体して管18の内部を点検したが、管内には固型分の付着はほとんど見られなかった。

#### 比較例1、2

実施例1と同じ装置を用い液状プロピレンを噴霧ライン15から噴霧することなくその分の液体プロピレンを直接重合反応槽1へ補充することにより連続ポリプロピレン重合製造を行う(比較例1)か実施例2と同じ装置を用い気化蒸気導管20の冷却ジャケット21に冷却水を通すことなく連続ポリプロピレン重合運転を行った(比較例2)ところ、比較例1、2ともに約3ヶ月の運転で重合熱除去効率は顕著に低下し、冷却凝縮器17、19を解体して内部を点検したところ約1/3の管に重合体が付着していた。

(発明の効果)

本発明方法によれば重合熱を効率良く除去してポリオレフィンを製造できる。とりわけポリオレフィンの重合反応運転を長期にわたり行っても冷却凝縮器の冷却能力が生成重合体の付着により低下するようなことなく、重合熱を効率的に除去することが可能となり、工業的に実施する方法として極めて優れる。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の方法を適用した重合反応装置の説明図であり、第2図及び第3図は冷却凝縮器の実施態様の断面図、第4図は噴霧液導入ラインの底面図である。

#### 符号の説明

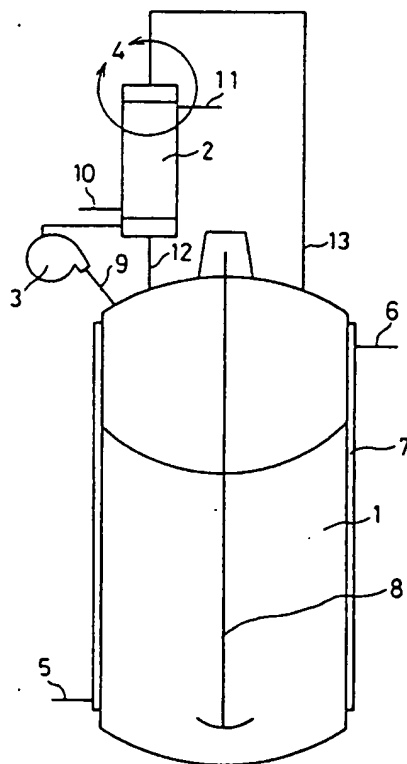
- |             |             |
|-------------|-------------|
| 1…重合反応槽     | 2…冷却凝縮器     |
| 3…ブロー       | 15…噴霧ライン    |
| 16、18…冷却凝縮管 | 17、19…冷却凝縮器 |
| 21…冷却ジャケット  | 24…分散板      |

特許出願人 三井東圧化学株式会社

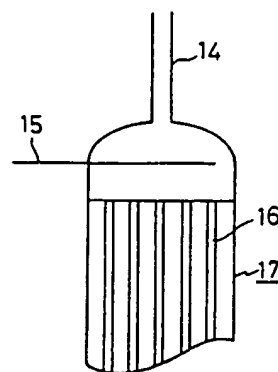
代理人 弁理士 飯田 敏



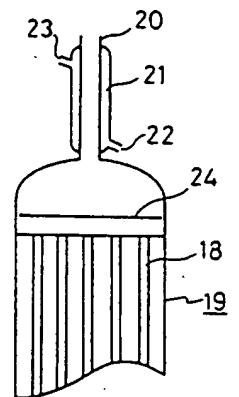
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

